THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre

de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Frédéric LUQUET
Ingénieur de l'Institut Industriel du Nord

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie Minérale de l'École Centrale des Arts et Manufactures sous la direction de Monsieur le Professeur H. BRUSSET.

Première Thèse :

«CALCUL D'UN APPAREIL DE CATALYSE D'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX»

Deuxième Thèse :

«PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ»

Soutenues le 1965 devant la Commission d'Examen.

08 DEC. 1965 * 1

MM. BRUSSET *Président*

CHATELET *Examinateur*

ARSAC *Examinateur*

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre

de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Frédéric LUQUET
Ingénieur de l'Institut Industriel du Nord

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie Minérale de l'École Centrale des Arts et Manufactures sous la direction de Monsieur le Professeur H. BRUSSET.

Première Thèse :

«CALCUL D'UN APPAREIL DE CATALYSE D'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX»

Deuxième Thèse :

«PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ»

Soutenues le 1965 devant la Commission d'Examen.

MM. BRUSSET	*Président*
CHATELET	*Examinateur*
ARSAC	*Examinateur*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures sous la direction de Monsieur le Professeur H. BRUSSET.

Je suis heureux de lui exprimer ici ma gratitude pour les conseils et l'appui qu'il m'a apportés dans cette étude.

J'adresse mes remerciements aux Etablissements KUHLMANN dont l'aide matérielle a rendu possible l'exécution de ce travail, ainsi qu'à Monsieur J. BROCART, Directeur des Recherches et du Développement de ces Etablissements dont la bienveillance m'a permis de mener à bien cette étude.

Je remercie vivement MM. CHATELET et ARSAC, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534910_0010

INTRODUCTION

La connaissance de l'oxydation de l'anhydride sulfureux sur catalyseur au vanadium du point de vue cinétique est d'un grand intérêt pour le calcul d'un appareil de contact catalytique.

De nombreux auteurs ont proposé des équations cinétiques qui n'ont pour la plupart qu'un caractère semi-empirique. Ces équations ne sont valables que dans des conditions bien déterminées et ne peuvent être utilisées pour des conditions différentes en agissant par exemple sur :

- la composition du catalyseur
- la granulométrie du catalyseur
- la composition du gaz de conversion

D'autre part, le calcul d'un appareil de catalyse, c'est-à-dire la détermination de la quantité de catalyseur nécessaire pour obtenir un rendement donné, se fait habituellement par détermination graphique sur des courbes obtenues après des manipulations numériques assez longues.

Nous avons pensé qu'une calculatrice électronique numérique serait un outil précieux. pour ce genre de problème en permettant en particulier de mettre en évidence les conditions opératoires optima :

L'étude entreprise comprendra donc les points suivants :

- Définition et élaboration de catalyseurs expérimentaux
- Détermination de l'activité catalytique et d'un modèle cinétique
- Calcul d'un appareil de catalyse.

PLAN DE L'ETUDE

CHAPITRE I Le catalyseur au Vanadium

CHAPITRE II Détermination de l'activité catalytique

Elaboration d'un modèle cinétique

CHAPITRE III Calcul d'un appareil de catalyse

NOMENCLATURE DES SYMBOLES UTILISES

1 - SYMBOLES LATINS

A	coefficient de l'expression $k = k_o e^{-\frac{A}{T}}$
a	fraction molaire d'anhydride sulfureux
b	fraction molaire d'oxygène
c	fraction molaire d'azote
D	diamètre des pores du catalyseur (microns)
Di	diamètre indicé (microns)
d	opérateur de différenciation
F	débit molaire (moles par seconde)
F_1 F_2	forces (dynes)
F_1 (pi, T) F_2 (pi, T)	fonctions de pi et de T
f (x)	fonction du degré de conversion
H	enthalpie (calorie)
i	indice
K	constante intervenant dans l'équation cinétique
Ke (T)	constante thermodynamique d'équilibre
k	constante cinétique (moles de SO_2 transformées par seconde et par cm3 de catalyseur)
k_o	facteur de fréquence (moles de SO_2 transformées par seconde et par cm3 de catalyseur)
L	longueur (microns)
M	volume molaire (cm3)
N	nombre de moles
n	exposant intervenant dans l'équation cinétique
P	porosité $\frac{\text{volume poreux}}{\text{volume apparent}}$
P	pression totale (bars)
Pro	production (tonnes par jour)
p	pression (bars)
pi	pressions partielles (bars)
Q	quantité de chaleur (calorie)
Q	débit volume (cm3 par seconde)

R	constante des gaz parfaits (calorie par mole et par degré K)
R	rayon de pores (microns)
r, r_1, r_2	vitesses de réaction (moles de SO_2 transformées par seconde et par cm3 de catalyseur)
S	surface spécifique (m2 par gramme)
S	entropie (calorie par degré K)
T_{ei}	température à l'entrée de l'étage i (°K)
T_{si}	température à la sortie de l'étage i (°K)
t	température (°C)
V	volume de mercure (mm3)
V_m	volume molaire (cm3)
V	volume de catalyseur (litres)
V_i	volume de catalyseur dans l'étage i (litres)
x	degré de conversion $= \frac{\text{nombre de moles de } SO_2 \text{ transformées}}{\text{nombre de moles de } SO_2 \text{ initiales}}$
x_M	degré de conversion maximum
x_e	degré de conversion à l'équilibre
x_{ei}	degré de conversion à l'entrée de l'étage i
x_{si}	degré de conversion à la sortie de l'étage i

2 - SYMBOLES GRECS

α	rapport $\frac{\text{masse de } K_2O}{\text{masse } V_2O_5}$
α	rapport $\frac{\text{masse } Na_2O}{\text{masse } V_2O_5}$
η	rapport $\frac{\text{moles } K_2O}{\text{moles } K_2O + \text{moles } Na_2O}$
η	coefficient simplifié du bilan thermique

α_1 α_2 α_3 α_4 β_1 β_2 β_3 β_4 γ_1 γ_2 γ_3 γ_4 δ_1 δ_2 δ_3 δ_4 α β γ α' β' γ'	coefficients numériques intervenant dans l'équation du bilan thermique
Δ	opérateur de différence
α	pente de la courbe d'étalonnage du porosimètre à mercure
σ	tension superficielle du mercure
θ	angle de contact
θ	temps de contact
ν_i	proportions stoechiométriques d'une réaction
Σ	opérateur de sommation
π	opérateur de produit.

CHAPITRE I

LE CATALYSEUR AU VANADIUM

A. DEFINITION (15)

Les premiers brevets décrivant un catalyseur au vanadium ont été déposés vers 1900 - 1902 par DE HAEN (1). Depuis cette date une littérature abondante a été publiée sur ce sujet.

Empiriquement, il a été établi que les composés du sodium et du potassium augmentaient en temps que promoteurs la qualité d'un catalyseur contenant l'oxyde de vanadium seul (11).

Les effets promoteurs des membres de la famille des alcalins ont été étudiés par BEARDSLEY (2), JOHNSON (4), TOPSOE et NIELSEN (3) et TANDY (5) qui concluent généralement que le potassium est supérieur au sodium et au lithium mais que le rubidium et le cæsium sont supérieurs au potassium.

Les effets du support de catalyseur (Silice, Kieselhgur) ont été étudiés (11) (12) mais les travaux sur ce sujet n'ont pas abouti à des conclusions nettes.

D'autre part certaines propriétés comme la résistance mécanique, la durée de vie, sont importantes pour l'utilisateur. Ces problèmes ne seront pas soulevés au cours du présent travail.

B. FABRICATION DE CATALYSEURS EXPERIMENTAUX.

Pour mener à bien l'étude entreprise nous avons fabriqué une série de catalyseurs en utilisant les techniques citées en bibliographie (4) (6) (7) (8) (9) (10).
La fabrication des grains de catalyseur comprend trois phases : la confection des grains, le séchage, la saturation.

- Confection des grains : le catalyseur est préparé à partir des éléments suivants :
  - poudre de silice qui constituera le support de catalyseur
  - métavanadate d'ammonium VO_3NH_4
  - lessive de potasse à 36° Bé
  - lessive de soude à 36° Bé
  - acide sulfurique à 50 % en poids
  - eau

Le vanadate est dissous à chaud dans la soude, la potasse et l'eau ; la solution obtenue est mélangée à la poudre de silice dans un malaxeur.

L'acide sulfurique est ensuite ajouté au produit obtenu avec lequel finalement on confectionne des petits cylindres d'environ 8 mm de long sur 5 mm de diamètre.

- Séchage - Les grains obtenus sont séchés pendant 12 h à 40°C. Ils perdent ainsi la majeure partie de l'eau et de l'ammoniac.

- Saturation - Le catalyseur est ensuite placé pendant 8 heures dans un courant de gaz comprenant 10 % de SO_2 et 11 % d'O_2 à une température de 440° - Le catalyseur accuse après saturation une augmentation de poids d'environ 15 %.
Le tableau T-I-1 donne les détails de la composition des catalyseurs.

C. CLASSIFICATION DES CATALYSEURS

Nous avons donc une série de 14 catalyseurs divisée en quatre groupes :

- Groupe 1 - Il comprend les catalyseurs Vanadium - Potasse numérotés 1, 2, 3, 4, 5, que l'on peut caractériser par le paramètre

$$\alpha = \frac{\text{masse } K_2O}{\text{masse } V_2O_5}$$

- Groupe 2 - Il comprend les catalyseurs Vanadium - Soude numérotés 6, 7, 8 caractérisés par le paramètre

$$\beta = \frac{\text{masse } Na_2O}{\text{masse } V_2O_5}$$

- Groupe 3 - Il comprend les catalyseurs Vanadium - Soude - Potasse numérotés 6, 9, 10, 11, 2 caractérisés par le paramètre

$$\eta = \frac{\text{moles } K_2O}{\text{moles } K_2O + \text{moles } Na_2O}$$

- Groupe 4 - Il comprend les catalyseurs Vanadium - Potasse - Acide sulfurique numérotés 12, 13, 14 - On a tenté d'augmenter la porosité des catalyseurs 12 et 13 en incorporant au catalyseur lors du malaxage des billes de polystyrène de diamètre 0,3 mm (N° 13) de l'oxalate d'ammonium en poudre (N° 12) - Ces deux corps se volatisent lors de la saturation en laissant des trous à l'intérieur des grains.

D. POROSITE DES CATALYSEURS

1 - Principe - (17) (18) (19) (20) (28)

Il a été élaboré par E.W. WASHBURN (17) en 1921; les forces de tension superficielle s'opposent à la pénétration dans les pores de tout liquide ayant un angle de contact supérieur à 90°. Cette opposition ne pouvant être surmontée que par l'application sur le liquide d'une force extérieure, la pression nécessaire pour remplir un pore donné est une mesure de la taille de ce pore.

Considérons donc un capillaire de rayon R plongeant dans du mercure et ayant avec lui un angle de contact θ . Si σ désigne la tension superficielle du mercure, la force tendant à tirer le mercure hors du pore est :

$$F_1 = 2 \pi R \sigma \cos \theta$$

Si le mercure est sous une pression p, une force

$$F_2 = \pi R^2 p$$

tend à l'introduire dans le pore; lorsque p atteint une valeur suffisante, le mercure pénètre dans le capillaire, les 2 forces F_1 et F_2 sont égales et l'on a la relation classique

$$R = - \frac{2 \sigma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

La valeur généralement adoptée pour la tension superficielle est :

$$\sigma = 480 \text{ dynes/cm } (27)$$

Pour ce qui est de l'angle de contact A. CAMERON (16) G. LESLIE (22) P.L. WALKER (23) prennent $\theta = 130°$ - Par contre M.M. DUBININ (24) admet $\theta = 142°$
H.L. RITTER et L.C. DRAKE (18), P.K.C. WIGGS (25) (26), P.C. CARMAN (27) adoptent la valeur moyenne $\theta = 140°$

Si on exprime p en kg/cm2 et R en microns avec $\sigma = 480$ d/cm et $\theta = 140°$ la relation (1) devient

$$R = \frac{7,5}{p} \quad (2)$$

La méthode consiste à évaluer le volume de mercure introduit dans les pores en fonction de la pression p. A l'aide de la relation (2) on passe de la pression au rayon de pore correspondant.

2 - Appareillage et mesures

L'appareil utilisé est "l'unité mobile de porométrie" étudié par l'Institut Français du Pétrole et le Commissariat à l'Energie Atomique et réalisé par la S.N. MAREP. La mesure de la distribution poreuse d'un échantillon se divise en deux parties :

Mesure de la macroporosité

C'est la porosité qui correspond aux pressions inférieures à la pression atmosphérique c'est-à-dire d'après la relation (2) aux diamètres de pores supérieurs à 15 μ .

L'échantillon préalablement dégazé baigne dans le mercure au-dessus duquel règne une pression très faible.

On produit des rentrées d'air successives qui ont pour effet de faire baisser le niveau du mercure par introduction de celui-ci dans les pores.

Ce niveau, est repéré à l'aide d'une jauge préalablement étalonnée.

Mesure de la microporosité

C'est la porosité qui correspond aux diamètres de pores inférieurs à 15 μ . Pour chaque pression lue sur un manomètre on lit sur la pompe volumétrique le volume de mercure introduit.

3 - Interprétation des données expérimentales :

Les données expérimentales obtenues à l'aide du porosimètre sont :

- des intervalles de pression Δ p auxquels correspondent des intervalles de rayon Δ R ou de diamètre Δ D

- pour chaque intervalle ΔR le volume ΔV des pores ayant un rayon compris dans cet intervalle

A partir de ces données, différentes représentations graphiques ont été proposées (16) (18) (24) (29) (30) (31) (32)

Nous retiendrons la courbe dite "courbe de porosité" représentant les variations de $\Sigma \Delta V$ en fonction des valeurs décroissantes du diamètre D. Cette courbe donne directement l'importance de la porosité et la façon dont elle se répartit en fonction des diamètres de pores.

Estimation de la Surface spécifique

En utilisant les données précédentes, on peut obtenir une estimation de la surface spécifique du catalyseur. Le volume et la surface d'un pore cylindrique de longueur dL et de diamètre D sont respectivement

$$dV = \pi \frac{D2}{4} dL$$

$$dS = \pi D dL$$

De ces deux relations on tire $S = \int_{D1}^{Dn} \frac{4}{D} dV$ ou

$$S = \sum_{i=1}^{n} \frac{4}{Di} \Delta V_i \quad (3)$$

4 - Résultats

Nous avons tracé sur la fig. I-1 les courbes de porosité les plus caractéristiques. Ce sont celles correspondant aux catalyseurs 2, 5, 7, 8, 13. On a porté en abscisse sur une échelle logarithmique, le diamètre D des pores exprimé en microns et en ordonnée le volume des pores en mm3 par gramme de catalyseur.

Un point (V, D) représente donc le volume V constitué par les pores de diamètre supérieur à D.

On trouvera d'autre part sur le tableau T-I-1 :

- la porosité totale V_t accessible au porosimètre c'est-à-dire la porosité correspondant aux diamètres supérieurs à 0,03 μ
- le diamètre correspondant à la zone de porosité maxima (zone ou la pente de la courbe est maxima)
- la surface spécifique S calculée à l'aide de la relation (3)
- la porosité P c'est-à-dire le rapport $\frac{\text{volume poreux}}{\text{volume apparent des grains}}$

  Ce volume apparent a été déterminé géométriquement.

On peut, à la vue des courbes de porosité constater deux formes de distribution poreuse.

La première forme que l'on remarque pour la plupart des catalyseurs (sur la fig. I-1 pour les catalyseurs 2 et 7) se caractérise par 2 régions de porosité importante l'une correspondant au diamètres d'environ 0,9 μ l'autre au diamètre d'environ 0,13 μ

La seconde forme (catalyseurs 5, 8, 13) se caractérise par une distribution poreuse plus étalée avec disparition du second maximum signalé ci-dessus.

On remarquera que cette seconde forme s'obtient pour les fortes proportions de soude ou de potasse. On pourrait expliquer cette anomalie par la formation d'un silicate obstruant les pores de faible diamètre.

Le catalyseur 13 dans lequel nous avons introduit des billes de polystyrène, présente, comme on était en droit de s'y attendre une porosité importante vers les grands diamètres. Par contre l'oxalate d'ammonium introduit dans le catalyseur ne semble pas avoir influencé l'allure générale de la courbe.

5 - Comparaison avec les résultats publiés

Les informations sur la porosité des catalyseurs sont assez restreintes. Tout au plus peut-on trouver des valeurs de porosité totale de grains exprimée en pourcentage de volume poreux et cela sans précision sur les méthodes de mesure utilisées ni sur le domaine de pores analysé.

Ainsi GABRIELSON (21) (15) donne des valeurs de porosité variant entre 62 et 72 %.

EKLUND (33) signale qu'un support de porosité égale à 70 % voit celle-ci descendre à 50 % après imprégnation par des sels de vanadium et de potasse.

A notre avis, la valeur de la porosité totale ne peut être dissociée de la distribution poreuse puisque plusieurs distributions différentes aboutissant à la même porosité totale peuvent influencer dans de larges proportions une réaction chimique catalysée.

Le comportement cinétique des catalyseurs décrits dans ce chapitre va nous permettre maintenant de savoir dans quelle mesure la porosité et les paramètres chimiques qui ont été retenus sont des facteurs important de l'efficacité catalytique.

TABLEAU T-I-1 COMPOSITION ET POROSITE DES CATALYSEURS

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
masse silice g.	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
masse VO_3NH_4 g.	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65
masse KOH 36° Bé g.	26,5	33,1	39,8	46,3	53	-	-	-	11,1	16,7	22,1	39,8	39,8	39,8
masse NaOH 36° Bé g.	-	-	-	-	-	26,1	39,7	79,4	17,5	13,5	8,7	-	-	-
masse SO_4H_2 50 % g.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32	32	32
masse eau g.	48,6	45,8	43	40,3	37,4	47,3	40,7	21,7	46,7	46,5	46,3	20	20	20
	1	1,25	1,50	1,82	2	-	-	-	-	-	-	1,50	1,50	1,50
	-	-	-	-	-	0,85	1,29	2,58	-	-	-	-	-	-
	-	1	-	-	-	0	-	-	0,33	0,50	0,67	-	-	-
billes polystyrène g.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
oxalate d'ammonium g.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
Vt ($D > 0,02\ \mu$) mm^3/g	620	570	520	470	450	570	700	420	720	640	620	470	530	380
D zone de porosité maxima	0,8	1	1	1	1,2	0,8	1,2	2	1	1	1	1	1	1
S m^2/g	6,8	8	7	4,6	3,1	5,5	6	2,6	8,2	6,8	5,9	3,6	1,9	3
P %	58	55	58	52	50	52	61	62	60	55	59	62	60	65

CHAPITRE II

DETERMINATION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

ELABORATION D'UN MODELE CINETIQUE

A. DETERMINATION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE (34) (35) (36) (37) (55)

1 - Choix du réacteur d'étude

Dans un convertisseur industriel, tous les phénomènes physiques et chimiques qui interviennent sont solidaires les uns des autres. Comme de plus, la réaction étudiée est exothermique, il s'ensuit au fur et à mesure de l'avancement en conversion une élévation de température dont l'effet est différent selon que l'on se trouve au voisinage de l'équilibre ou non. Il en est de même dans les essais de laboratoire portant sur des quantités relativement importantes de catalyseur.

Afin de séparer les effets dus à la température d'une part, à l'avancement de la réaction d'autre part nous avons utilisé un réacteur élémentaire isotherme. La quantité de catalyseur sera faible afin d'éviter la variation de température due à la réaction.

2 - Activité des catalyseurs

L'activité d'un catalyseur sera donc caractérisée par la quantité maxima d'anhydride sulfureux (contenu dans un débit initial de gaz donné) que peut transformer une quantité donnée de ce catalyseur et cela pour différentes températures.

En portant en abscisse la température t°C et en ordonnée le degré de conversion $(x_M)_T$ c'est-à-dire le pourcentage de SO_2 transformé par rapport au SO_2 initial on obtient une courbe spécifique de chaque catalyseur et relative (fig. II - 2)

- à une composition initiale de gaz de conversion donnée
- à un volume de catalyseur donné
- à un débit de gaz donné

On peut diviser ces courbes en 3 régions :

- région 1 où la conversion commence à devenir appréciable
- région 2 où la conversion atteinte croît fortement avec la température
- région 3 caractérisée par une "saturation" de la courbe d'activité

On peut donc dire qu'un catalyseur est d'autant plus actif :

- que la température où la conversion commence à devenir appréciable est plus faible
- que la pente $\frac{\Delta x_M}{\Delta t}$ de la région 2 est plus forte
- que la conversion $x_{M.M.}$ correspondant aux fortes températures est plus forte.

3 - Mesure des activités

Appareillage (fig. II - 1) Il comprend :

- une série de débitmètres à capillaire permettant la mesure du débit des différents gaz à l'entrée de l'appareil,
- un four T comportant une régulation de température elle même mesurée par une canne pyrométrique ,
- un appareil de dosage de l'anhydride sulfureux constitué par un analyseur de gaz (BREVET FRANCAIS N° 1.005.202 ; U.S. PATENT N° 2541 578) précédé d'un système d'élimination de SO_3 par vapeur d'eau bouillante. L'analyseur de gaz utilise le dosage par électro-conductimétrie. On sait que l'absorption d'un gaz par un liquide conducteur (électrolyte) peut, s'il y a réaction, provoquer chez ce dernier une variation de résistance plus ou moins importante qui dépend de la quantité de gaz absorbé.

  Ainsi dans une solution de NaCl, le SO_2 provoque une diminution de résistance par réaction acide.

  Il s'ensuit que si d'une part, on connait l'électrolyte spécifique d'un gaz donné (pour SO_2 ce sera une solution de NaCl) et que, d'autre part on sait réaliser un rapport constant des débits gaz et électrolyte la résistance de l'électrolyte est fonction de la teneur de gaz dans le mélange.

  De cette définition se déduisent les éléments constituant l'analyseur

  - un système régulateur de débit de gaz
  - un système régulateur de débit électrolyte
  - une mise en contact gaz-électrolyte
  - une mesure de la résistance gaz-électrolyte .

Cellule d'analyse

La régulation du débit-gaz est assurée par l'intermédiaire d'un capillaire B ; le débitmètre qui lui est associé permet de se rendre compte de la régularité et de l'exactitude du débit gaz. La garde en dépression constitue l'aspiration constante par sa hauteur d'huile. Les 3 dernières fonctions (régulation du débit d'électrolyte, mise en contact gaz-électrolyte, mesure de résistance) sont remplies par la cellule proprement dite.

Appareillage annexe

- un filtre F .
- une jauge J permet l'envoi dans le circuit gaz d'une quantité déterminée du gaz pur à doser constituant aussi l'étalonnage de la cellule.
- un collecteur d'électrolyte E formant garde hydraulique effectue la séparation gaz liquide à la sortie de la cellule.
- une pompe P crée l'aspiration en queue de l'appareil.

Sensibilité

Elle peut être représentée par la plus petite concentration de gaz qu'il est possible de lire sur l'enregistreur. Elle est de 1 p.p.m pour les analyseurs les plus précis. Elle est fonction du débit de gaz, du débit d'électrolyte et de la concentration.

Causes d'erreur

La principale cause d'erreur est due à la température car la résistance de l'électrolyte varie considérablement avec la température. Il est donc nécessaire de thermostater la cellule. La viscosité variant avec la température, la variation du débit d'électrolyte entraîne une erreur moyenne qui peut être chiffrée à 2 % par degré. Pour la même raison la variation du débit gaz entraîne une erreur de 0,5 % par degré.

Les mesures enregistrées sont périodiquement vérifiées par dosage direct de l'anhydride sulfureux par la méthode de REICH (41) (48) qui consiste à faire passer dans un volume déterminé de solution d'iode, le volume de gaz nécessaire pour décolorer cette solution.

4 - Résultats

Les courbes d'activité des catalyseurs définis au Chapitre I ont été déterminées dans les conditions opératoires identiques suivantes :

- Composition initiale du gaz : a : 0,10 SO_2
  b : 0,11 O_2
  c : 0,79 N_2
- Débit SO_2 Q = 2,6 cm3/seconde
- Volume de catalyseur V = 10 cm3
- Température : On a fait croître la température d'une manière continue de 380°C à 560°C.

Les courbes obtenues ont été consignées sur les fig. II, 2, 3, 4, 5.

Catalyseurs Vanadium - Potasse (fig. II - 2)

La température où la conversion devient appréciable est plus basse pour les fortes teneurs en potasse ($\alpha = 1,82$ $\alpha = 2$)

Par contre la conversion maxima aux fortes températures semble être plus forte pour les faibles teneurs en potasse ainsi d'ailleurs que la pente $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ pour les températures moyennes.

Catalyseurs Vanadium - Soude (fig. II - 3)

Ces catalyseurs sont moins actifs que les précédents et ceci d'autant plus que la teneur en soude augmente.

Catalyseurs Vanadium - Soude - Potasse (fig II - 4)

On voit que l'adjonction de soude dans la préparation du catalyseur repousse la température ou la conversion débute et diminue fortement la conversion pour les fortes températures.

Catalyseurs Vanadium - Potasse - Acide sulfurique (fig. II - 3)

Ces catalyseurs sont de qualité supérieure et ceci pour toute la bande de température considérée.

Relation Activité - Porosité

Il est difficile de savoir, pour les catalyseurs des 3 premiers groupes, quelle est la part de l'activité qui est due à la composition chimique du catalyseur et la part due à la porosité, ces deux facteurs étant liés.

Cependant, pour les catalyseurs du dernier groupe qui sont identiques du point de vue chimique, les courbes d'activité sont pratiquement les mêmes bien que l'on ait tenté d'augmenter la porosité dans le domaine des pores de diamètre supérieurs à 15 μ .

On peut en conclure que ce n'est pas dans ce domaine de porosité que l'activité du catalyseur est prépondérante.

B. ELABORATION D'UN MODELE CINETIQUE

1 - Equation cinétique

Par définition si N est le nombre de moles de la substance de référence présentes à l'instant t dans un volume V de catalyseur la vitesse de réaction s'exprime par la relation

$$r = \frac{1}{V} \quad \frac{dN}{dt}$$

Si on appelle x le degré de conversion, pour une pression totale fixée l'équation cinétique est une relation de la forme

$$r = r\,(x, T) \qquad (1)$$

où T est la température

La plupart des équations cinétiques utilisées dans la pratique n'ont qu'un caractère semi-empirique, c'est-à-dire que les paramètres qu'elles comportent n'ont pas une signification physique immédiate.

Cependant, quelle que soit sa forme, l'équation (1) doit être en accord avec la thermodynamique c'est-à-dire que la vitesse doit être nulle à l'équilibre.

Deux mises en équations différentes pour l'expression (1) sont possibles (12). La première est de la forme

$$r = (x, T) = k\,F\ (pi, T) \left[1 - \left(\frac{\pi\ i\ pi^{\nu i}}{Ke\,(T)} \right)\ z \right] \qquad (2)$$

Si l'équation générale de la réaction est :

$$\sum \nu i\ Bi = 0 \qquad (3)$$

les différents symboles ont la signification suivante :

pi	: pressions partielles des différents gaz
νi	: proportions stoechiométriques dans l'équation (3)
Ke (T)	: constante thermodynamique de l'équilibre
F_1 (pi, T)	: fonction des pressions partielles et de la température
k	: constante cinétique qui ne dépend que de la température
z	: paramètre qui doit être déterminé empiriquement

La seconde mise en équation est

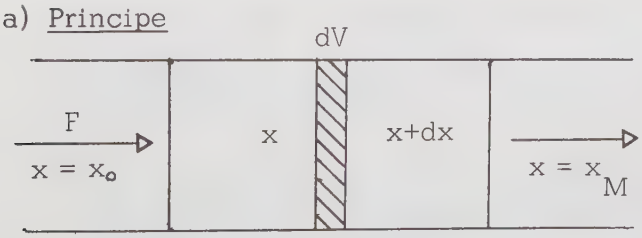
$$r(x, T) = k\, F_2(x, xe) \left[f(x) - f(xe) \right] \qquad (4)$$

où xe représente le degré de conversion à l'équilibre.
La mise en équation (4) est intéressante car elle fournit pour une température constante une relation fonctionnelle nette entre la vitesse de réaction et le degré de conversion c'est-à-dire que l'adaptation de l'équation (4) à une relation r = r (x) trouvée expérimentalement est simple.

2 - Détermination des vitesses de réaction et d'un modèle cinétique.

En utilisant les courbes d'activité déterminées précédemment à l'aide d'un réacteur isotherme on peut obtenir les vitesses de réaction par la méthode suivante (52) (53) (55)

a) Principe



Dans un élément de volume dV où la vitesse de réaction est r et où le degré de conversion passe de x à x + dx, r dV est le nombre de moles transformées par seconde dans cet élément.

Ecrivons qu'il n'y a pas accumulation de matière dans le volume dV. Si F est le débit de SO_2 à l'entrée du réacteur on a

$$F(1-x) - F(1-x-dx) = r\, dV$$

ou

$$F\, dx = r\, dV$$

Si xo et x_M sont les degrés de conversion à l'entrée et à la sortie du volume V la relation précédente devient (23)

$$V = F \int_{xo}^{x_M} \frac{dx}{r(x, T)} \qquad (5)$$

Supposons le réacteur isotherme avec xo = 0,

Si V_m est le volume molaire de SO_2 et Q le débit volume on a la relation

$$Q = F . V_m$$

en posant $\frac{V}{Q} = \theta$ la relation (5) devient

$$V_m = \int_0^{x_M} \frac{dx}{r(x)}$$

ou encore :

$$\boxed{r = \frac{1}{V_m} \frac{dx_M}{d\theta}} \qquad (6)$$

Si donc nous déterminons, pour un catalyseur, les courbes d'activité relatives à plusieurs valeurs de θ , il devient possible d'obtenir des courbes isothermes $x_M(\theta)$ la valeur de la pente de cette courbe est au facteur $\frac{1}{V_m}$ près la valeur de la vitesse de réaction.

b) Détermination des isothermes $x_M = x_M(\theta)$

Nous avons effectué les mesures sur le catalyseur N° 14.

On a fait varié la grandeur θ en jouant sur le débit de SO_2 Q.

On a tracé sur la fig. II-5 les courbes obtenues formant un réseau (x_M, t, θ) où θ est le paramètre.

On passe facilement de ce réseau au réseau d'isothermes obtenues en portant en ordonnée la conversion x_M et en abscisse θ , la température étant le paramètre. (fig. II-6)

c) Détermination de la vitesse de réaction.

La détermination de la pente de la courbe $x_M(\theta)$ pourrait se faire en utilisant une expression analytique, sous forme polynominale par exemple, donnant x_M en fonction de θ . Mais dans un but pratique, on peut rechercher à priori une expression satisfaisant aux deux conditions physiques suivantes :

1 La courbe $x_M(\theta)$ passe par l'origine des coordonnées

2 Lorsque θ augmente x_M tend vers la valeur xe d'équilibre correspondant à la température de l'isotherme.

Prenons donc une relation de la forme simple suivante :

$$\theta = \frac{Kx}{\left(1 - \frac{x}{xe}\right)^n} \qquad (7)$$

dans laquelle figurent 2 constantes à déterminer K et n que l'on obtient en adaptant l'équation (7) aux isothermes $x_M(\theta)$ - On obtient aussi n = 0,5

d) Modèle cinétique.

A l'aide des deux relations (6) et (7)

$$r = \frac{1}{V_m} \frac{dx}{d\theta}$$

et

$$\theta = \frac{Kx}{\sqrt{1 - \frac{x}{xe}}}$$

Il est facile en éliminant θ d'obtenir une expression analytique pour la vitesse de réaction.

En posant $k = \frac{1}{KV_m}$ on aboutit finalement à

$$\boxed{r = k \frac{\left(1 - \frac{x}{xe}\right)^{3/2}}{1 - \frac{x}{2\,xe}}} \qquad (8)$$

D'après le choix de l'équation (7) k est un coefficient qui ne dépend que de la température. On a tracé sur la fig. II-7 les variations de k en fonction de l'inverse de la température absolue.

On pourra comparer l'équation (8) aux nombreuses équations cinétiques proposées dans la littérature par EKLUND (14), KRICHEVSKAYA (18), CALDERBANK (17), BORESKOV (20), MARS et VAN KREVELEN (19), GOLDMAN (15) (16), KUBOTA (25).

CHAPITRE III

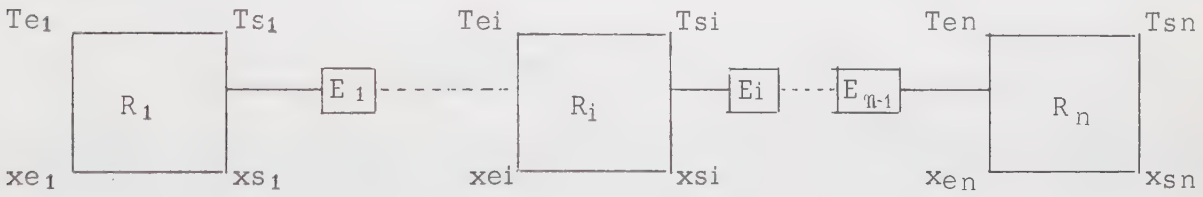
CALCUL D'UN APPAREIL DE CATALYSE

A. DESCRIPTION ET DONNEES DU CALCUL

1 - Description (44)

Un réacteur adiabatique à plusieurs étages est constitué par une série de compartiments dans lesquels le catalyseur est placé en couches relativement épaisses, de façon qu'il ne puisse s'évacuer vers l'extérieur de notables quantités de chaleur. La réaction s'effectue donc adiabatiquement dans chaque compartiment. On ne considére qu'un réacteur refroidi au moyen d'échangeurs de chaleur.

La figure suivante donne un schéma d'un réacteur et les différentes notations utilisées.



n : nombre d'étages
Ri : étage numéro i
Ei : échangeur numéro i
Tei : température à l'entrée de l'étage numéro i
Tsi : " à la sortie " " "
xei : degré de conversion à l'entrée de l'étage i
xsi : " " à la sortie " "

Le premier problème consiste à calculer un réacteur de ce type pour une température d'entrée donnée, c'est-à-dire à établir les relations entre les conversions xei et xsi et les volumes de catalyseur dans les divers étages. Pour ce faire il est nécessaire de connaître :

- l'équation cinétique
- l'équation du bilan matière
- l'équation du bilan thermique.

2 - Equation cinétique

Nous utiliserons l'équation cinétique déterminée au Chap. II qui s'écrit :

$$r = k \frac{(1 - \frac{x}{xe})^{3/2}}{1 - \frac{x}{2xe}}$$

Pour les besoins du calcul on écrira la relation qui lie k (donnée par la fig. II-7) à T sous la forme

$$k = k_o \exp\left(-\frac{A}{T}\right)$$

et on partagera l'intervalle des températures en trois régions pour lesquelles la relation Log k fonction de $\frac{1}{T}$ est approximativement linéaire. Le tableau suivant donne les valeurs numériques de k_o et A et les limites des 3 régions considérées.

Région	$t < 434\,°C$	$434\,°C < t < 483\,°C$	$t > 483\,°C$
k_o	$3,476.\ 10^5$	78,7	$73,8.\ 10^5$
A	18490	12550	3795

La relation entre xe et T est donnée par l'équation thermodynamique de l'équilibre c'est-à-dire

$$\frac{pso3}{pso2\ \sqrt{po2}} = Ke\ (T) \qquad (2)$$

Si P est la pression totale et si une mole de gaz initiale comprend a moles de SO_2 b moles de O_2 les pressions partielles s'écrivent :

$$pSO_2 = \frac{a\ (1-x)}{1-\frac{ax}{2}}\ P$$

$$pSO_3 = \frac{ax}{1-\frac{ax}{2}}\ P$$

$$pO_2 = \frac{b-\frac{ax}{2}}{1-\frac{ax}{2}}\ P$$

et l'équation (2) devient

$$\frac{xe}{1-xe}\sqrt{\frac{1-\frac{axe}{2}}{P\left(b-\frac{axe}{2}\right)}} = Ke\ (T)$$

On utilisera les données numériques suivantes :

$$a = 0,10$$
$$b = 0,11$$
$$P = 1 \text{ bar}$$
$$Ke\ (T) = \exp\left(\frac{11411,69}{T} - 10,772\right) \qquad (15)$$

3 - Equation du bilan - matière

C'est l'équation qui donne le volume de catalyseur Vi nécessaire pour faire passer le degré de conversion de la valeur xei à la valeur xsi

$$Vi = F \int_{xei}^{xsi} \frac{dx}{r} \qquad (3)$$

Les calculs seront effectués pour une production

Pro = 1 tonne/jour d'acide sulfurique

de masse molaire M = 98

On a dans ces conditions F = 0,118 mol/sec.

4 - Equation du bilan thermique.

Puisque la réaction $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$ est exothermique la température des gaz va augmenter pendant leur passage à travers le lit catalytique. Si la réaction se poursuit de manière adiabatique, l'élévation de température, qui est fonction du degré de conversion, peut être déterminée par le bilan thermique suivant obtenu en écrivant que la chaleur de réaction sert uniquement à échauffer les gaz :

En raisonnant sur les enthalpies on écrit que

Enthalpie entrante à T_1	=	Enthalpie sortante à T	+	Accumulation de chaleur	+	Variation d'enthalpie due à la réaction

où T_1 est la température d'entrée des gaz

T la température courante correspondant à la conversion x.

Si T_o est une température de référence par rapport à laquelle sont évaluées les enthalpies, le bilan thermique précédent s'écrit :

$$(H^\circ_{T_1} - H^\circ_{T_o}) \text{ réactifs} = (H^\circ_T - H^\circ_{T_o}) \text{ Produits} + 0 + \Delta H^\circ_{T_o} \qquad (4)$$

Des tables (60) (61) donnent les coefficients numériques entrant dans l'expression des enthalpies molaires en fonction de la température. Ces expressions sont elles-mêmes obtenues à partir des chaleurs spécifiques (33).

Ainsi on a :

$$\Delta H^\circ_{T_\circ} = -Q$$

$$(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{SO_2} = \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^{-1} - \alpha_4$$

$$(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{O_2} = \beta_1 T + \beta_2 T^2 + \beta_3 T^{-1} - \beta_4 \qquad (5)$$

$$(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{N_2} = \gamma_1 T + \gamma_2 T^2 + \gamma_3 T^{-1} - \gamma_4$$

$$(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{SO_3} = \delta_1 T + \delta_2 T^2 + \delta_3 T^{-1} - \delta_4$$

Si donc x est le degré de conversion et a, b, c les nombres de moles de SO_2, O_2, N_2 dans 1 mole initiale l'équation (4) devient

$$a\,(H^\circ_{T_1} - H^\circ_{T_\circ})_{SO_2} + b\,(H^\circ_{T_1} - H^\circ_{T_\circ})_{O_2} + c\,(H^\circ_{T_1} - H^\circ_{T_\circ})_{N_2} + ax\,Q =$$

$$a(1-x)\,(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{SO_2} + (b - \tfrac{ax}{2})\,(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{O_2} + ax\,(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{SO_3} + c\,(H^\circ_T - H^\circ_{T_\circ})_{N_2}$$

qui compte tenu des relations (5) se met finalement sous la forme

$$T - T_1 = ax\,\frac{Q + \alpha T + \beta T2 + \frac{\gamma}{T} - \delta}{\alpha' + \beta'(T + T) - \frac{\gamma'}{T.T}} \qquad (6)$$

Devant l'allure très sensiblement linéaire de la courbe T (x) donnée par l'équation (6) et en accord avec de nombreux auteurs (15) (33) (44) (58) (61) nous remplacerons cette équation par l'équation

$$T - Tei = \eta\,(x - xei) \qquad (7)$$

en supposant que la chaleur spécifique du mélange gazeux reste constante quelque soit le degré de conversion;on prendra $\eta = 289$

B. CALCULS

Le problème consiste à établir les relations entre les conversions xei et xsi et les volumes Vi de catalyseur dans les divers étages. Cela revient au calcul d'une série d'intégrales de la forme

$$Vi = F \int_{xei}^{xsi} \frac{dx}{r\,(x, xe, T)}$$

La méthode classiquement utilisée (33) (58) (61) (73) pour le calcul de ces intégrales consiste à tracer l'inverse de la vitesse en fonction de la vitesse et à planimètrer graphiquement la courbe obtenue jusqu'à une valeur xsi arbitraire. Cette technique devient vite fastidieuse si l'on veut faire varier les paramètres qui restent arbitraires comme Tei.

Si par exemple on veut effectuer le calcul pour 4 valeurs de Tei on devra calculer 16 intégrales pour un réacteur à 4 étages.

Le but du calcul présenté ici est de déterminer pour tout point intérieur au réacteur les 3 quantités x, T, V.

1 - Technique, particularités et programme de calcul.

Nous devons donc calculer l'intégrale :

$$Vi = F \int_{xei}^{x} \frac{1 - \frac{x}{2xe}}{k(T)\left(1 - \frac{x}{xe}\right)^{3/2}} dx \qquad (8)$$

xe étant relié à T par

$$\frac{xe}{1 - xe} \sqrt{\frac{2 - axe}{2b - axe}} = Ke(T) \qquad (9)$$

et T à x par $T - Tei = \eta (x - xei)$ (10)

Pour éviter la résolution de (9) qui est du 3ème degré en xe nous écrivons (8) sous la forme

$$Vi = F \int_{(xe)_{ei}}^{(xe)} \frac{1 - \frac{x}{2xe}}{k(T)\left(1 - \frac{x}{xe}\right)^{3/2}} \frac{dx}{dT} \frac{dT}{dxe} dxe \qquad (11)$$

ou $(xe)_{ei}$ est la valeur de xe correspondant à la température Tei

Compte tenu de (9) et (10) l'intégrale (11) s'écrit :

$$Vi = \frac{F}{\eta} \int_{(xe)_{ei}}^{xe} \frac{1 - \frac{x}{2xe}}{k\left(1 - \frac{x}{xe}\right)^{3/2}} \frac{1}{K'e} \left[\frac{Ke}{(1 - xe)\,xe} + \left(\frac{xe}{1 - xe} \right)^2 \frac{a(1 - b)}{(2b - axe)^2 Ke} \right] dxe$$

Nous avons utilisé pour effectuer ces calculs une calculatrice IBM 1620. Le programme a été écrit en langage FORTRAN (77). L'intervalle d'intégration $(xe)_{ei} - (xe)$ est partagé en 20 parties et l'intégrale Vi est calculée par la méthode de SIMPSON (78)

2 - Résultats

On trouvera sur la figure III-1 un exemple de réseau obtenu. Il concerne le premier étage d'un réacteur.

L'allure générale des courbes permet de différencier 3 régions :

- la première correspond aux températures basses c'est-à-dire aux vitesses de réaction faibles (faible activité du catalyseur) ce qui explique le fait que le volume de catalyseur augmente rapidement en fonction du degré de conversion.

- la seconde montre qu'au fur et à mesure que la réaction exothermique se poursuit, la température croît ainsi que la vitesse si bien que la quantité de catalyseur par unité de conversion devient plus faible.

- la troisième se caractérise par une augmentation très rapide du volume de catalyseur en fonction de la conversion. Ceci est du à la proximité de l'équilibre pour lequel la vitesse devient nulle.

Les courbes ont dans cette région une asymptote verticale correspondant à la température d'équilibre.

Les 3 domaines précédents sont évidemment de moins en moins différenciés lorsque l'on avance vers les fortes conversions. Dans ce cas le phénomène prépondérant est la décroissance rapide de la vitesse de réaction due à la proximité de l'équilibre. Cependant tous les graphiques permettent de mettre en évidence un minimum des courbes isoconversion. Ce minimum est le résultat d'un compromis entre l'augmentation rapide de la constante de vitesse k en fonction de la température et la diminution du facteur concentration près de l'équilibre.

Ce minimum peut d'ailleurs être mis en évidence analytiquement (44).

Il nous est possible, maintenant, de déterminer les dotations catalytiques dans les différents étages d'un appareil de catalyse et cela d'une manière optima c'est-à-dire en cherchant les conditions opératoires pour lesquelles la quantité de catalyseur nécessaire à une conversion finale donnée est minima.

Pour avoir une base de comparaison avec les résultats publiés nous donnerons les dotations de catalyseur en litres et en kilogrammes en prenant une densité de remplissage égale à 0,65 kg/litre.

Rappelons que le catalyseur utilisé (N° 14) est un catalyseur expérimental et n'a pas les qualités des catalyseurs utilisés actuellement dans l'industrie.

Exemple 1 - 3 étages

ETAGE i	tei °C	xei	tsi °C	xsi	Vi l
1	430	0	617	65 %	36
2	419	65 %	504	90 %	93
3	433	90 %	450	96 %	246

V = 375 l. (244 kg)

Exemple 2 - 4 étages

ETAGE i	tei °C	xei	tsi °C	xsi	Vi l.
1	445	0 %	618	60 %	24
2	450	60 %	522	85 %	58
3	463	85 %	486	93 %	96
4	439	93 %	447	96 %	180

V = 348 l. (226 kg)

Nous avons cependant eu l'occasion d'appliquer le calcul à un catalyseur industriel. On a obtenu les résultats suivants.

Exemple 1 - 3 étages

ETAGE i	tei °C	xei %	tsi °C	xsi %	Vi l.
1	430	0 %	616	65 %	35
2	434	65 %	506	90 %	73
3	430	90 %	447	96 %	141

V = 249 l. (175 kg)

Exemple 2 - 4 étages

ETAGE i	tei °C	xei %	tsi °C	xsi %	Vi
1	430	0	602	60 %	22,5
2	440	60 %	512	85 %	38,3
3	460	85 %	483	93 %	69
4	439	93 %	447	96 %	104

V = 234 l. (164 kg)

On pourra comparer ces résultats avec ceux publiés par CALDERBANK (58), KUZMINYK (74), GARDY (73) KRAFTS (75), MILLETT (76), EKLUND (33), BURKHARDT (66).

B I B L I O G R A P H I E

(1) DE HAEN C.G.E. U.S PATENT N° 687 834 (3/12/1901)

(2) A.P. BEARDSLEY ; N.L. LAURY (to Calco Chemical Co)
U.S PATENT 1941 426 (26/12/1933)

(3) H.F.A. TOPSOE, A. NIELSEN Trans. Danish. Acad. Tech. Sci 1948 N° 1. 3

(4) E.S. JOHNSON (to Calco Chemical Co) U.S PATENT 2 079 507 (4/5/1937)

(5) G.H. TANDY J; Appl. Chem. London 6,68 (1956)

(6) I.E. ADADUROV, G.K. BORESKOV Zhur, Priklad Khim 3,11 (1930)

(7) A.P. BEARDSLEY, M.L. DOLT (to Calco Chemical Co)
U.S PATENT 1880 678 (4 Oct. 1932)

(8) P. DAVIES (to Imperial Chemical Industries Ltd)
U.S PATENT 2.799.560 (16/7/1957)

(9) D.M. HURT, C.A. ROHRMANN (to E.I du Pont de Nemours and Co)
U.S PATENT 2.381.908 (14/8/1945)

(10) A.O. JAEGER (to Selden Co) U.S PATENT 1.741.310 (31/12/1929)

(11) J.H. FRAZER, W.J. KIRKPATRICK J. Sur Chem. Soc. 62,1659 (1940)

(12) B. NEUMANN A. SONNTAG Z Electrochem 41,860 (1935)

(13) F. HEPPENSTALL "Notes on the Manufacture of Sulfuric Acid and of Vanadium Catalysts" P.B. 97 851
B.I.O.S. Fianl Report 1632 LONDON (1946)

(14) P. AUDIANNE, G. BACHALARD (to Ets. KUHLMANN)
Brevet Français N° 228 633 (11/8/1923)

(15) J.R. DONOVAN "Manufacture of Sulfuric Acid" ed. by DUECKER and WEST
A.C.S. Monograph N° 144 Remhold Pub. Corp. NEY YORK (1959)

(16) A. CAMERON, W.O. STACY Chemistry and Industry Fev. 1960 9 - 222

(17) EW. WASHBURN Proc. Nat. Acac. Sci. 7 - 115 - (1921)

(18) H.L. RITTER, L.C. DRAKE Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 - 782 (1945)

(19) E.W. WASHBURN Phys. Rev. 17,273 (1921)

(20) E.W. WASHBURN, E.N. BUNTING J. Am. Céram. Soc. 5,48 (1922)

(21) C.O. GABRIELSON Tek. Tidokr. 77,859 (1947)

(22) G. LESLIE, L.G. JOYNER, E.P. BARRETT, R.E. SKOLD
J. Am. Chem. Soc. 73, 3155 (1951)

(23) P.L. WALKER Jr F. RUSINKOH Jr, E. RAOTS J. Phys. Chem. 59,245 (1955)

(24) M.M. DUBININ Conference on industrial carbon and graphite LONDON (1957)

(25) P.K.C. WIGGS Document Morgan Crucible C° LONDON B.S. 284-285-286 (1952)

(26) P.K.C. WIGGS Conference on industrial carbon and graphite LONDON (1957)

(27) P.C. CARMAN "Flow of gases through porous media" Butterworths Scientific Publ. LONDON (1956)

(28) M. BOCQUET, J. GENISSON, J. SAILLEAU Rapport C.E.A. n° 2093 (1961)

(29) A.R. FORD, R.K. HURDEN, P.K.L. WIGGS Symposium Burnemouth n°15 (1959)

(30) L.M. GRAHAM, J.G. CAMPBELL, D.R. PERELS Symposium Burnemouth n° 8 (1959)

(31) M.T.S. PRICE Symposium Burnemouth n° 1, n° 2 (1959)

(32) W.P. EATHERLY, M. JANES, R.L. MANSFIELS 2ème Conference Internationale GENEVE (1958)

(33) R.B. EKLUND "The rate of oxidation of sulfur dioxide with a commercial Vanadium catalyst" Almgvist and Wiksell STOCKHOLM (1956)

(34) D.A. DOWDEN, G.W. BRIDGER "The Testing of Heterogeneous Catalysts" Chap. 68 of "Advances in catalysis" Vol 9 p. 669 - 681 ed. by A. FARKAS Acad. Press. Inc. N.Y. (1957)

(35) W.J. CARTER "Manufacture of Sulfuric Acid. Report on the examination of certain German Vanadium Catalyst" P.B.L. 91680 B.I.O.S. Final Report 1623 Item 22 LONDON (1946)

(36) G.K. BORESKOV, V.P. PLIGUNOV Zhur. Priklad. Khim 6,785 (1933)

(37) K.M. MALIN "Technology of Sulfuric Acid" p. 414 - 416 Moscov. Gosudarst Nanch. Teckh. Izdatel Khim Lit (1950)

(38) M.L. VARLAMOV Zhur. Priklad. Khim 27 360 (1954)

(39) I.E. ADADUROV, D.V. GERNET Zhur Priklad kluin 6,450 (1933)

(40) P.B. WEISZ, C.D. PRATER "Interpretation of Measurements in experimental Catalysis" Chap. 4 of "Advances in catalysis" Vol 6 p.143. 196 ed. by W.G. FRANKENBURG Acad. Press. uc. N.Y. (1954)

(41) G. DRAGT, K.W. GREENAN Ind. Eng. chem. Anal. Ed. 14,883 (1942)

(42) M. MATSUI, R. KIYOURA J. SOC. Chem. Ind. Japan (sup. binding) 41, 423 (1938)

(43) E.V. GUERBOURT - GUEYBOVITCH, G.K. BORESKOV Zhur Fiz. Khim, 30, 1801 (1956)

(44) F. HORN Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft Ludwigshafen 1960 Z.F. Elektrochem. 65, 3, 209 (1961)

(45) O.A. HOUGEN, K.M. WATSON Ind Eng Chem. 35 N° 5,528 (1943)

(46) M. GOLDMAN, L.N. CANJAR, R.B. BECKMAN J. Appl. Chem. 7, p.274 - 284 (1957)

(47) M. GOLDMAN "Kinetics of the Cat.Oxid. of Sulf. Dioxide on a Vanadium catalyst in Fluid and Confined States" Ph. D. Thesis Pittsburg, Pa, Carnegie Inst. of Techn. (1954)

(48) P.H CALDERBANK J, Appl. Chem. London 2, 482 (1952)

(49) E.L. KRICHEVSKAYA, Zhur, Fiz Khim 21, 287 (1947)

(50) P. MARS, D.W. VAN KREVELEN Chem. Eng. Sci (spec. suppl.) 3, 41, 1954

(51) G.K. BORESKOV, V.P. PLIGUNOV J, Appl. Chem. (USSR) 13, 653 (1940)

(52) T.E. CORRIGAN Chem. Eng. 62. 3. 197 (1955)

(53) K. SCHOEMANN "Génie Chimique" Vol 77 N° 4 (1957)

(54) S.M. WALAS "Reactions Kinetics for Chemical Engineers" Mc Graw Hill Book Comp. Inc. N.Y. (1959)

(55) O. LEVENSPIEL "Chemical Reaction Engineering" J. Wiley and Sons Inc. N.Y. (1962)

(56) H. KUBOTA, T. AKEHATA, M. SHINDO Chem. Eng. (Japan) 23, 506, (1959)

(57) S. WITEKOWA Roczmki Chem. 31, 395 (1957)

(58) P.H. CALDERBANK Chem. Eng. Prog. 49 N°11, 585, (1953)

(59) W.H. EVANS, D.D. WAGMAN J; Research Natl. Bur. Standards 49, 141, (1952)

(60) K.K. KELLEY U.S. Bur. Mines Bull. N° 476 p. 131-178 (1949)

(61) E. BOGNAR, X. DE BERNARDI "Précis de Génie Chimique Tome II p. 1012 Berger - Levrault NANCY (1961)

(62) F. DANIELS Ind. Eng. Chem. 35, 5, 504 (1943)

(63) A.C. GLASSTONE, F.J. LAIDLER, H.E. EYRING "Theory of Rate Process" Mc Graw Hill Book New York (1941)

(64) O.A. UYE HARA, K.M. WATSON Ind. Eng. Chem 35, 5, 541 (1943)

(65) M. BODENSTEIN Z. Physik.Chem. 60, 1 (1907)

(66) D. B. BURKHARDT Chem. Eng. June 26 (1961)

(67) R. ARIS Chem. Eng. Sci 12, 243 (1960)

(68) L. KUCHLER, "Chemical Reaction Engineering" Pergamon Press (1960)

(69) E. BARTHOLOME, R. KRABETZ Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft Ludwigshafen 1960 Z. F Elektrochem. 65 N° 3 (1961)

(70) O. BILOUS, N.R. AMUNDSON Chem. Eng. Sci. 5, 81 (1956)

(71) J. GIGNIER "Génie Chimique" Vol. 78 N° 2 (1957)

(72) H.B. WIENER "Génie Chimique" Vol. 78 N° 3 (1957)

(73) M. GARDY "Génie Chimique" Vol. 79 N° 6 (1958)

(74) I.N. KUZMINYK "Technology of Sufuric Acid"
Gosudarst. Nanch. Tekh. Izdatel. Khim. Lit. MOSCOU (1955)

(75) M. KRAFTS (Université de LOUVAIN) Conférence du 21 Mars 1962
Bruxelles Belgique

(76) H.C. MILLETT Chem. and Ind. LONDON 38, 595 (1948)

(77) L. NOLIN "Le langage FORTRAN 1620" CNRS (1959)

(78) H. MINEUR "Techniques de Calcul Numérique"
Librairie Polytechnique Ch. Beranger PARIS et LIEGE (1952)

CONCLUSION

Le calcul d'un appareil de catalyse qui termine cette étude était le but que nous nous étions proposés initialement.
Les différentes équations cinétiques proposées dans la littérature ne peuvent être utilisées pour des catalyseurs autres que ceux auxquels elles correspondent. C'est pourquoi il nous a paru important d'étudier d'abord le comportement cinétique d'une série de catalyseurs bien définis.

Dans ce but nous avons utilisé un réacteur élémentaire isotherme qui nous a permis de déterminer ce que nous avons appelé "les courbes d'activité". Ces courbes constituent la base d'une méthode d'obtention expérimentale des vitesses de réaction.

Nous avons pu rendre compte de l'évolution de cette vitesse en fonction du degré de conversion et de la température par l'équation :

$$r = k \frac{(1 - \frac{x}{xe})^{3/2}}{1 - \frac{x}{2xe}}$$

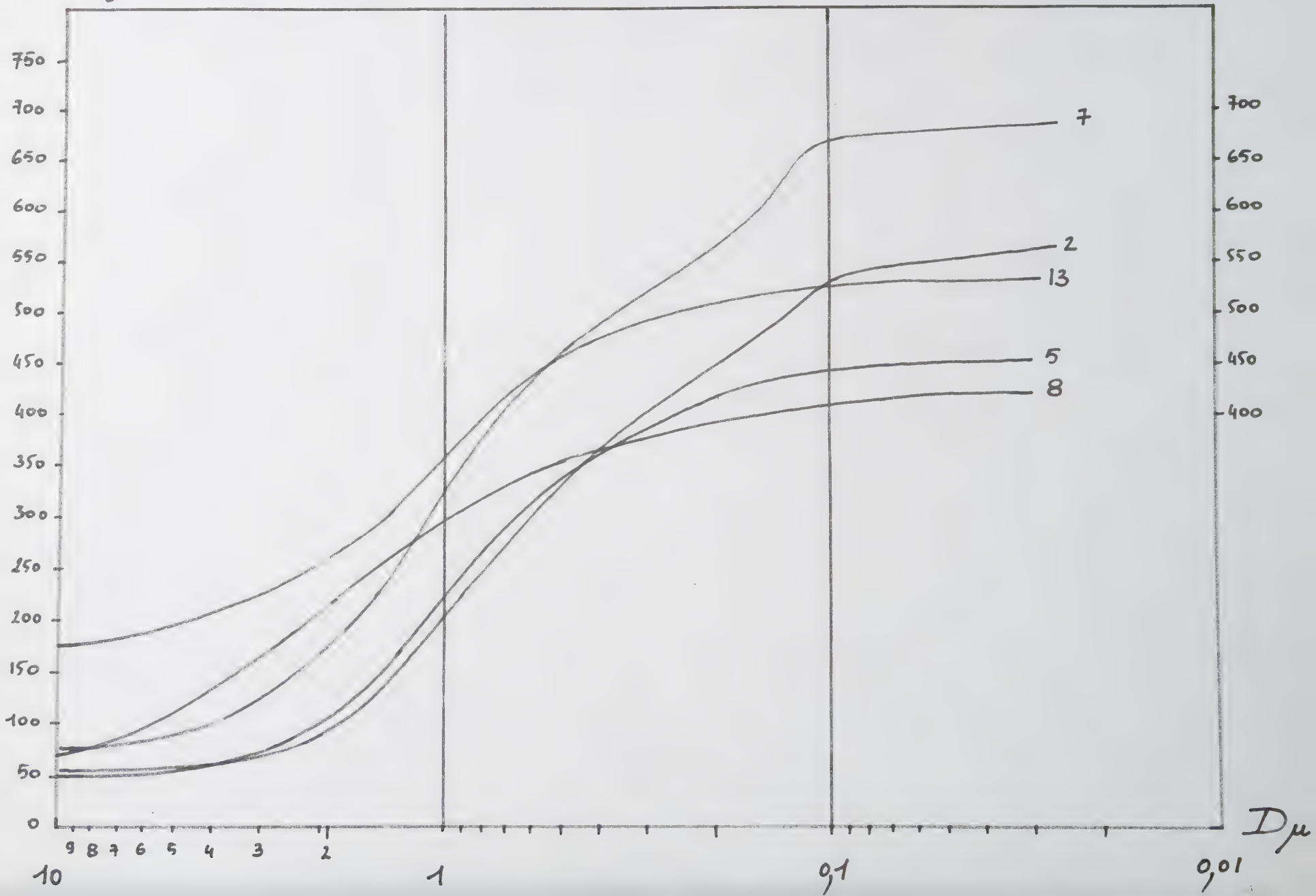
Cette équation peut être considérée comme un modèle mathématique destiné au calcul pratique d'un réacteur catalytique.

Ce calcul, qui termine cette étude,a été mené en déterminant pas à pas la température et le degré de conversion à travers les différents lits catalytiques. L'utilisation d'une machine à calculer électronique nous a permis de faire varier dans de larges proportions les conditions opératoires.

A titre indicatif le temps de calcul et d'impression des résultats relatifs à un étage est de 4 minutes.

Nous avons consigné ces résultats sur des graphiques à trois paramètres utilisables de façon commode par simple lecture. Ces graphiques permettent de mettre en évidence les conditions optima c'est-à-dire celles donnant les quantités de catalyseurs minima pour une conversion donnée.

fig I-1 COURBES DE POROSITÉ



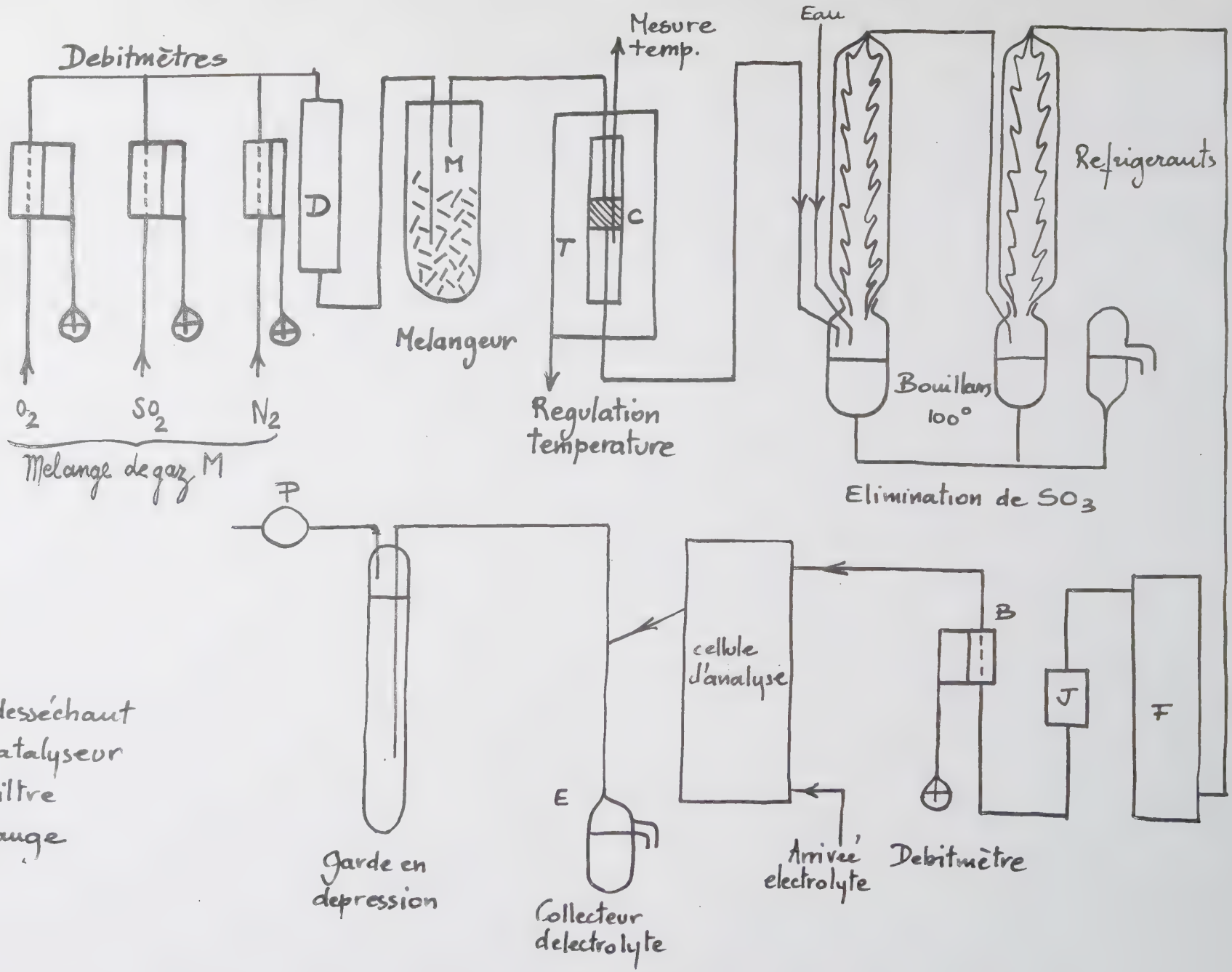
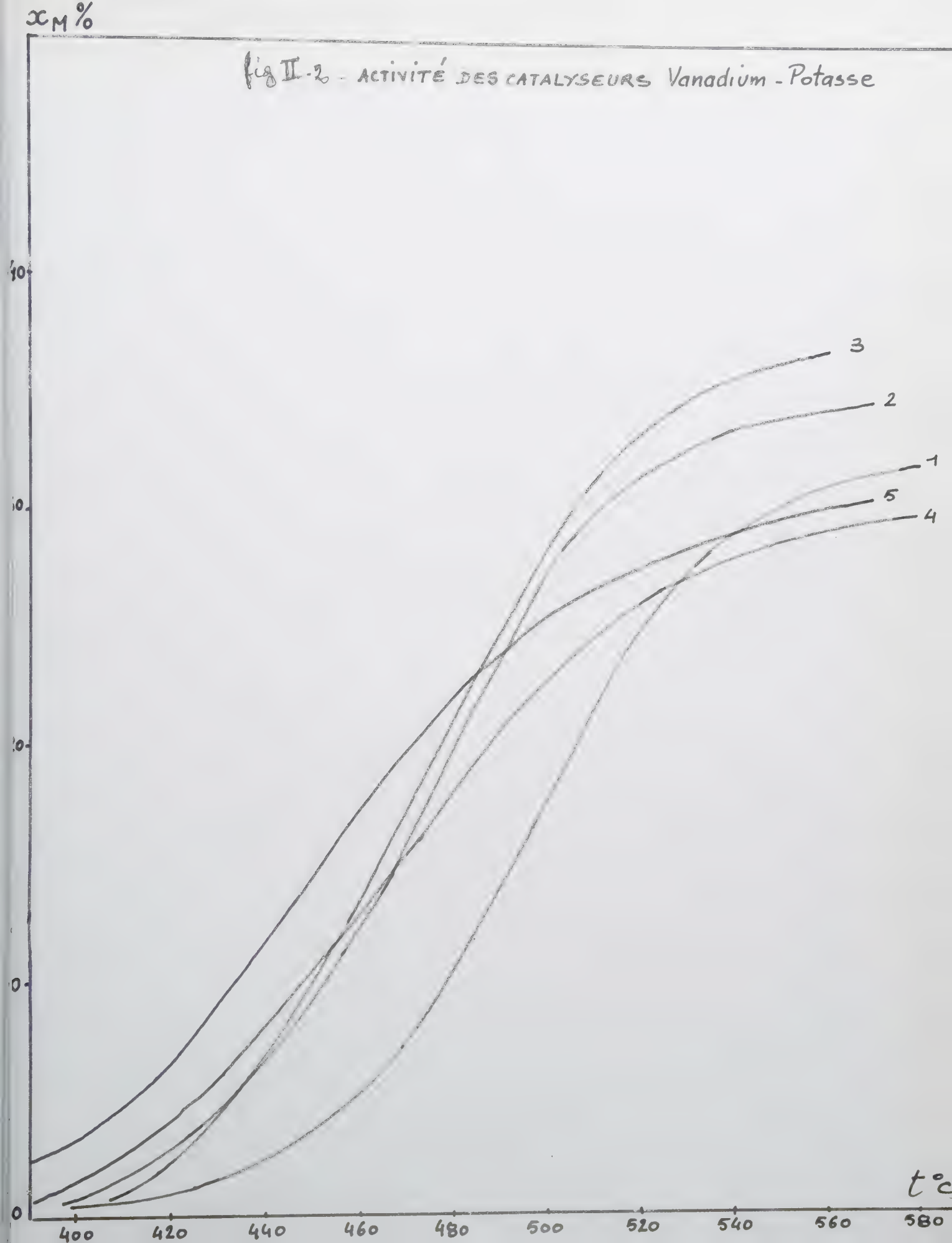


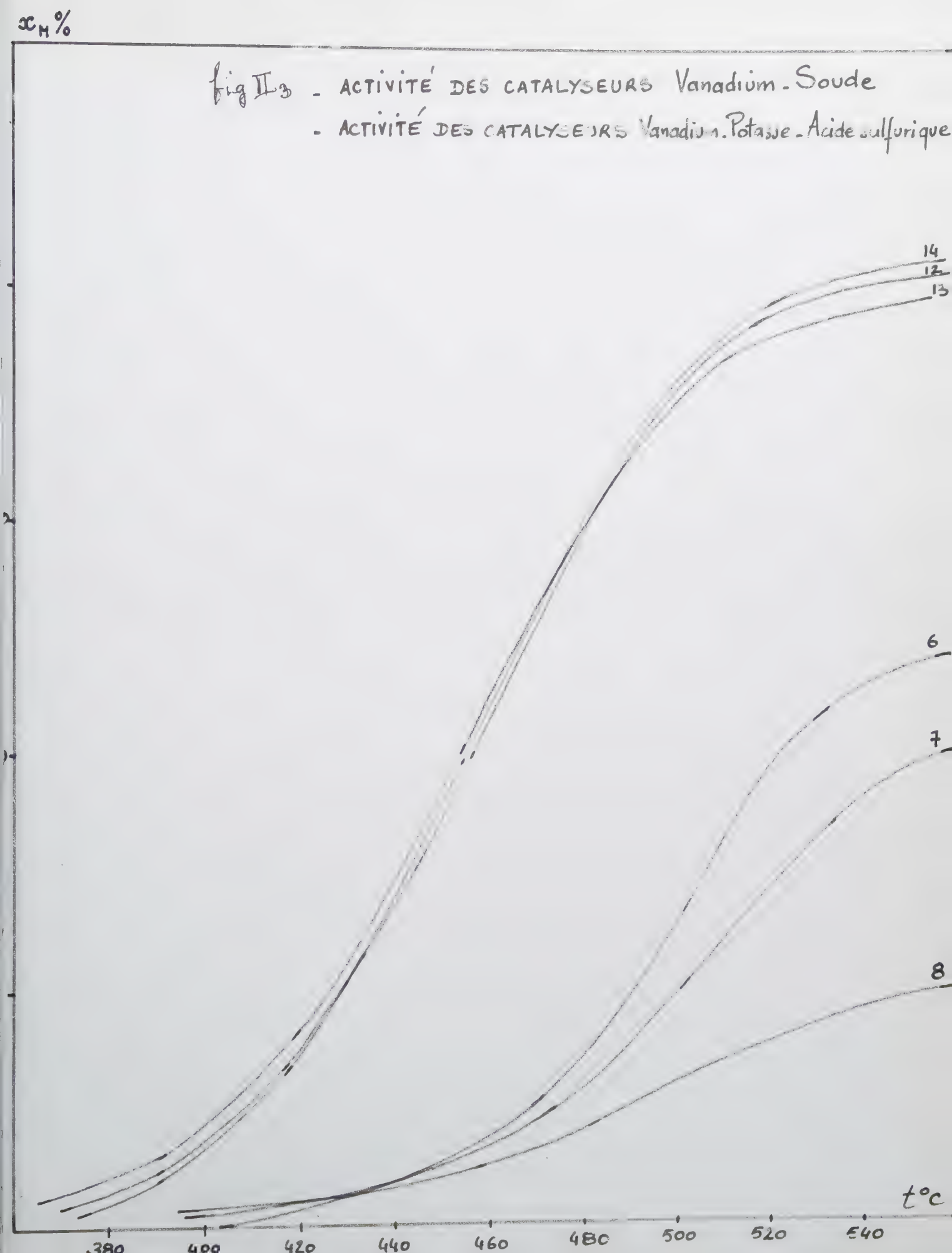
fig II-1 - SCHEMA DE L'APPAREILLAGE

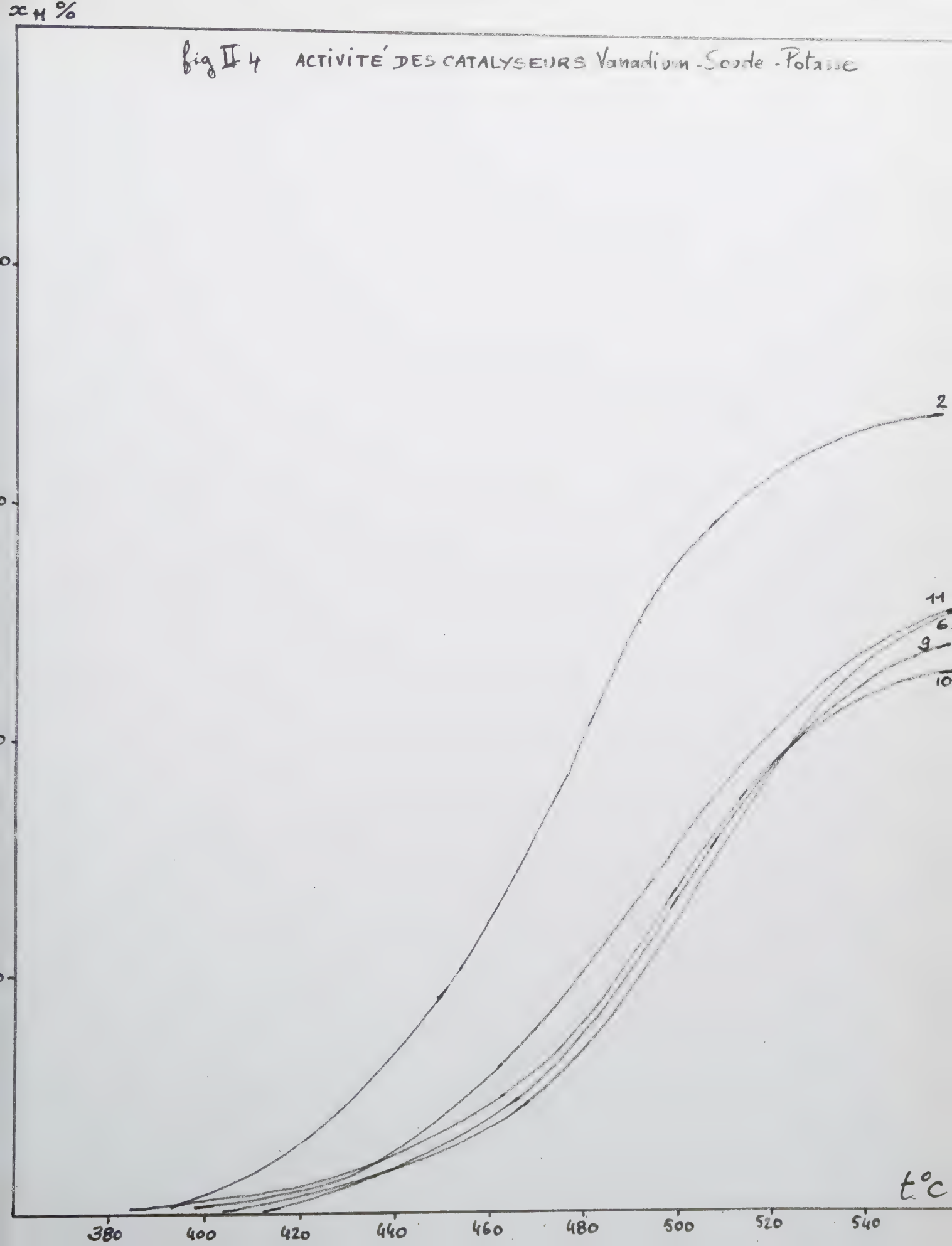

x_M %
fig II-2 - ACTIVITÉ DES CATALYSEURS Vanadium - Potasse
40
30
20
10
0
3
2
1
5
4
t°c
400
420
440
460
480
500
520
540
560
580

x_H %

fig II 3 - ACTIVITÉ DES CATALYSEURS Vanadium - Soude

- ACTIVITÉ DES CATALYSEURS Vanadium - Potasse - Acide sulfurique




x_H %
fig II 4 ACTIVITÉ DES CATALYSEURS Vanadium - Soude - Potasse
2
11
6
9
10
t°C
380
400
420
440
460
480
500
520
540

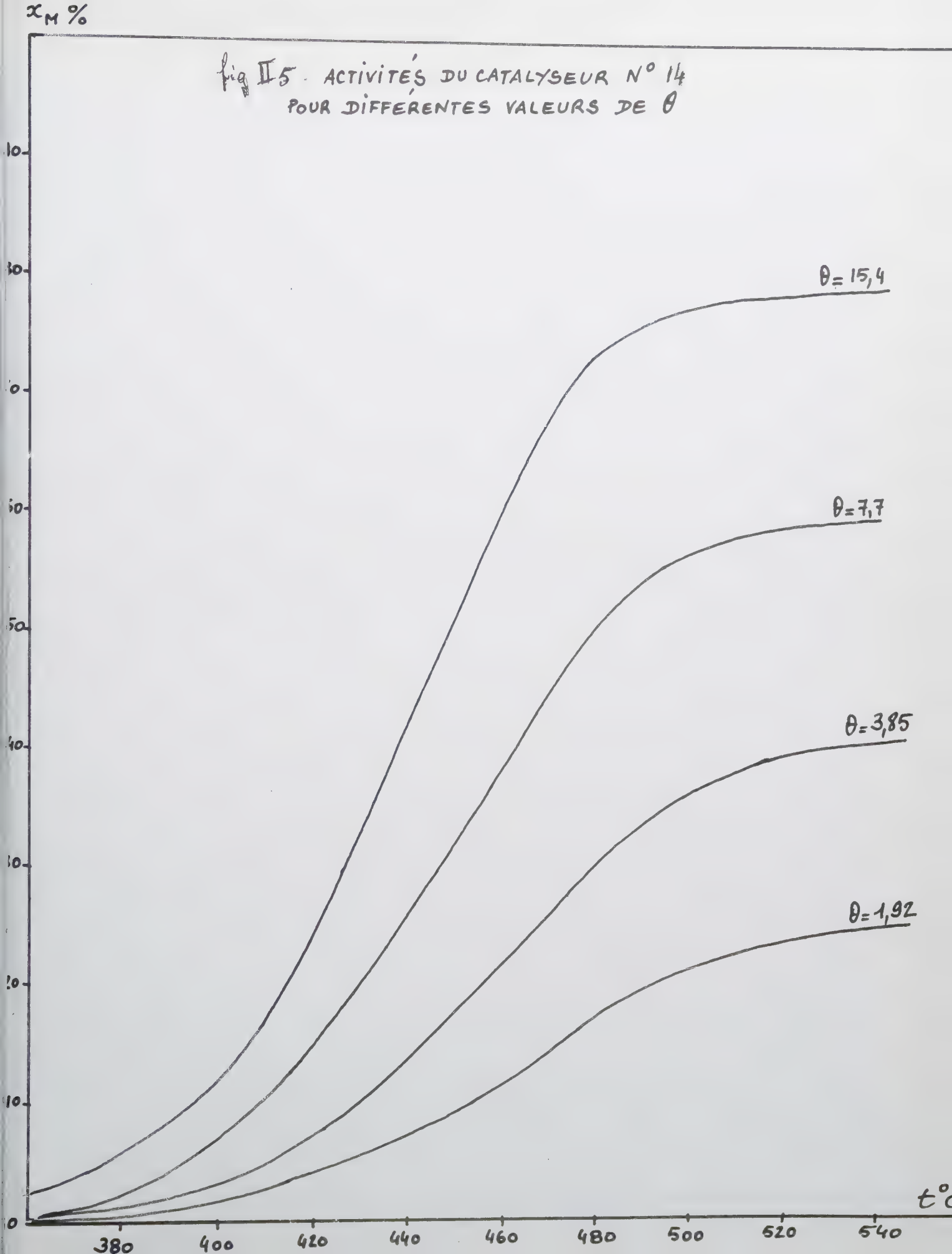
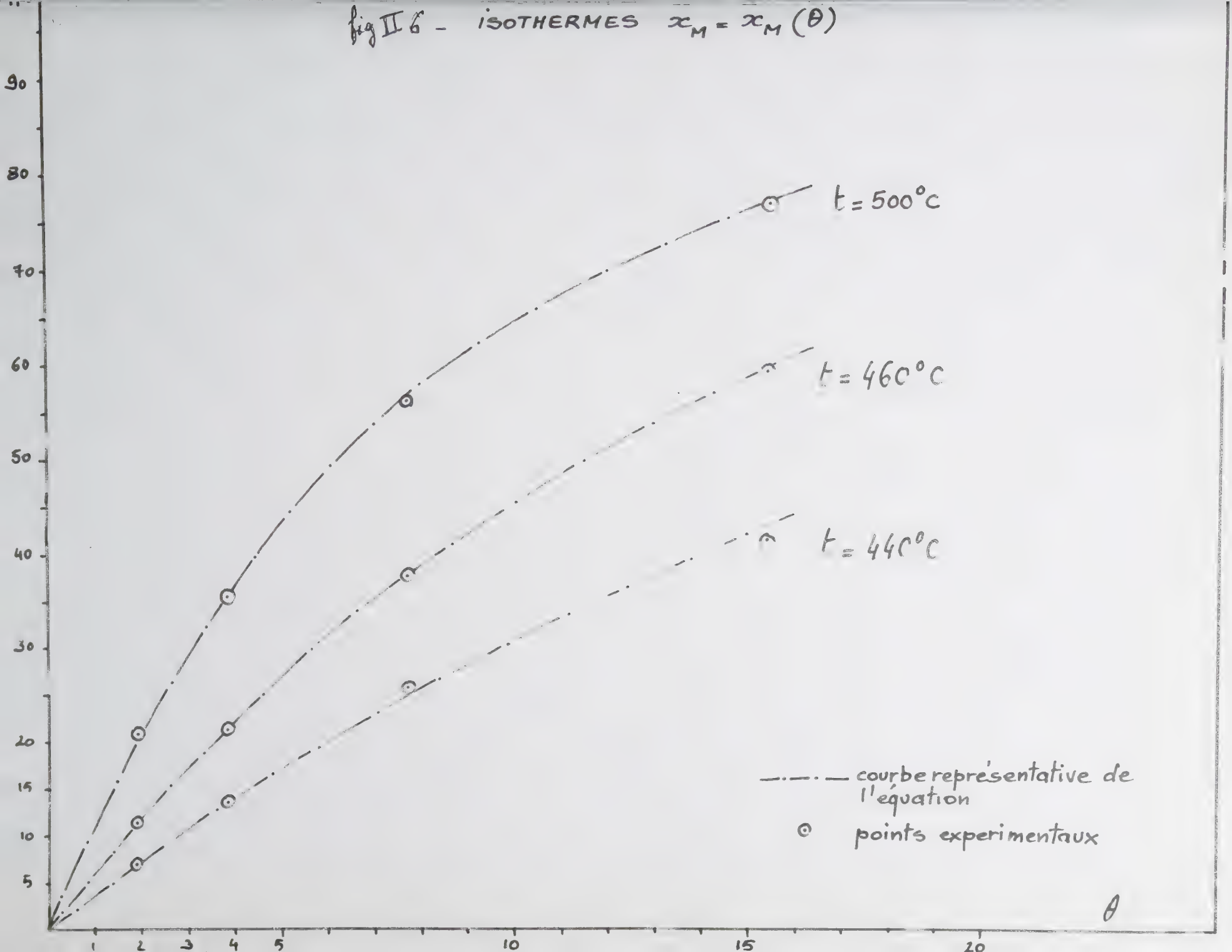
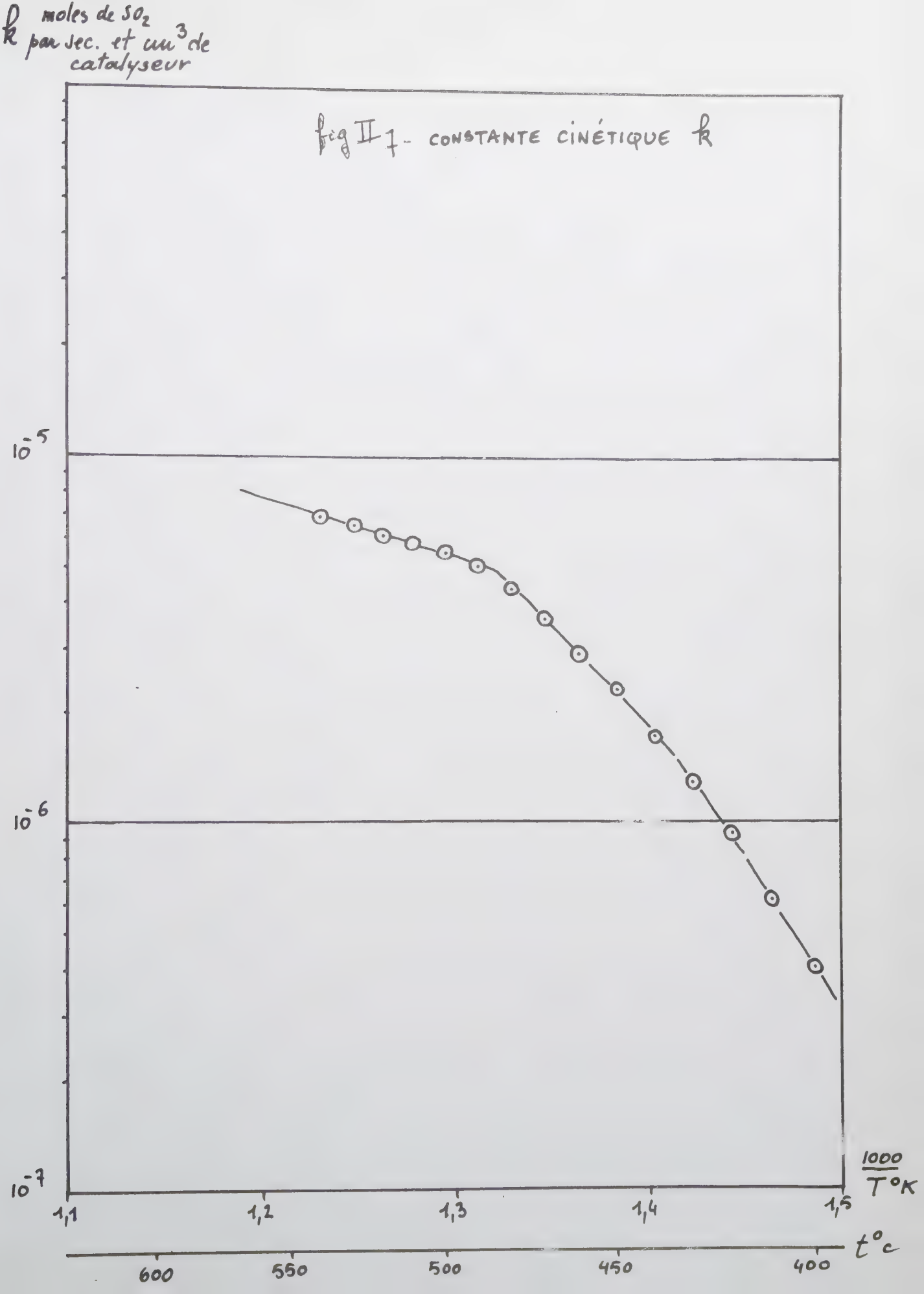

x_M %
fig II 5 . ACTIVITÉS DU CATALYSEUR N° 14
POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE θ
θ = 15,4
θ = 7,7
θ = 3,85
θ = 1,92
t°C
380
400
420
440
460
480
500
520
540

fig II 6 - ISOTHERMES $x_M = x_M(\theta)$




k moles de SO_2 par sec. et cm^3 de catalyseur
fig II 1 - CONSTANTE CINÉTIQUE k
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
$\frac{1000}{T°K}$
600
550
500
450
400
t°c

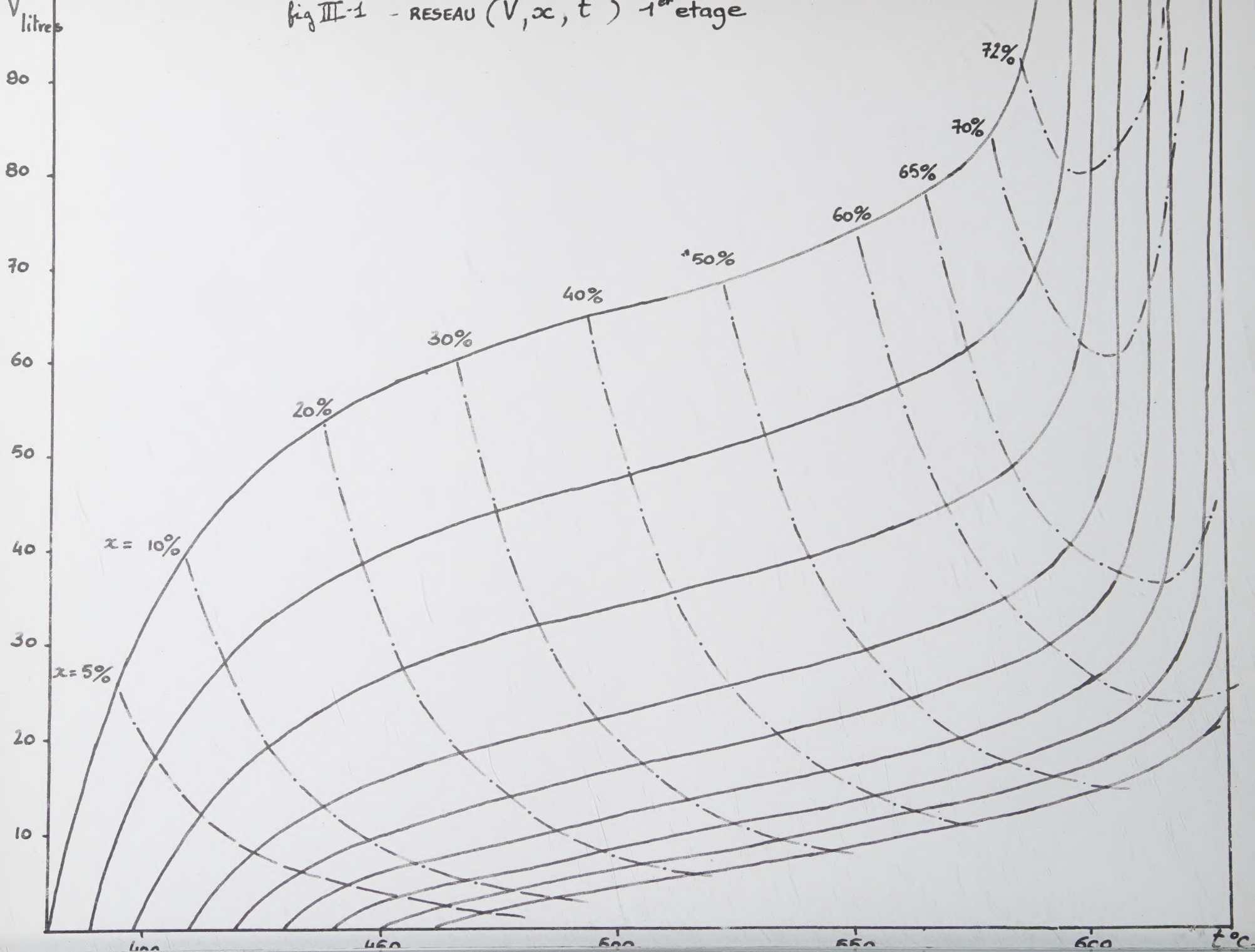



fig III-1 - RESEAU (V, x, t) 1er etage